Münster 1936 No 72 Phil DiSS

Chemie.

Gleichgewichtsuntersuchungen an den Sulfiden des Eisens und des Antimons in Gegenwart anderer Metallsulfide.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Philosophischen und Naturwissenschaftlichen

Fakultät

der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster.

Vorgelegt von

Herbert Vögler

aus Dortmund.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juli 1934.

Referent: Herr Geheimrat Professor Dr. Rudolf Schenck.

Dekan: Herr Professor Dr. Baumstark

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

In der Technik der Eisengewinnung spielt die Entschwefelung der Eisensulfide durch Zuschläge von Kalk eine große Rolle. Die dabei maßgeblichen Reaktionen könnte man in folgender Weise formulieren:

$$FeS + CaO = FeO + CaS$$

und $$3FeO + 2CaO = (CaO)_2Fe_2O_3 + Fe$$

Es wäre aber auch denkbar, daß bei der Entschwefelung die Bildung komplexer Sulfide des Eisens und des Calciums eine Rolle spielt, sofern diese bei den Schmelztemperaturen beständig sind. Bei der Erzeugung des schmiedbaren Eisens sind alle diese Vorgänge noch von zahlreichen Nebenreaktionen begleitet, die durch die Anwesenheit von Kieselsäure, Tonerde und anderen Beimengungen bedingt sind. Alles in allem ergibt sich ein ziemlich kompliziertes System von Reaktionen, und solch komplizierte Systeme kann man nur übersehen, wenn man zunächst einmal die verschiedenen möglichen Einzelreaktionen kennt.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, die Chemie der Eisenentschwefelung genauer zu studieren. Das Temperaturgebiet der Technik ist für die Entscheidung solcher Fragen wenig günstig, da der Schmelzfluß ein Erkennen der auftretenden Verbindungen nicht gestattet. Um dieser Schwierigkeit aus dem Wege zu gehen, wurden tiefere Temperaturen gewählt. Zur Erforschung solcher Systeme hat sich die Methode der Gasgleichgewichtsuntersuchungen bestens bewährt. So konnten R. Schenck und H. Pardun[1]) die Verhältnisse bei den Phosphorensystemen Bi_2S_3CaS, Bi_2S_3SrS und Bi_2S_3BaS auf diese Weise klären. Die Versuche zeigten, daß das Calciumsulfid die Schwefeltension des Wismutsulfides garnicht oder nur unwesentlich beeinflußt, während das Strontium und noch weit stärker das Barium eine Herabsetzung der Schwefeltension bewirken. Es war durchaus denkbar, daß den hier auftretenden

[1]) R. Schenck und H. Pardun, Z. f. anorg. allg. Ch. 211, (1933), 209.

Verbindungen $Ba(Bi_2S_4)$ und $Sr(Bi_2S_4)$ analoge Zusammensetzungen im Eisensulfidsystem entsprachen, etwa: $Ba(Fe_2S_4)$ und $Sr(Fe_2S_4)$. Auch in der Technik der Stahlerzeugung ist die dem Calcium überlegene Wirkung des Strontiums bei der Entschwefelung bekannt, und kommt im sogenannten Strontianitverfahren zur Anwendung.

Das dem periodischen System folgende Verhalten der Erdalkalimetalle könnte auch im Eisensulfidsystem bei Anwendung von Barium zu einem Wirkungsmaximum führen. Die Untersuchung hierüber war ursprünglich im Anschluß an eine Arbeit von Bierner[1]) über die Eisenschwefelung mit Schwefelwasserstoff gedacht. Es ergaben sich aber bald Unstimmigkeiten, die eine erneute Untersuchung des reinen Eisensulfidsystems notwendig machten. Erst danach wurden, unter Berücksichtigung der hierbei gewonnenen Erkenntnisse, die Versuche mit Zuschlägen von Bariumsulfid und Kupfersulfür fortgesetzt.

Die erwähnte Wismutsulfidarbeit von R. Schenck und H. Pardun gab noch weitere Anregungen: Die nahe Verwandtschaft des Wismutsulfides zum Antimonsulfid ließ eine Untersuchung auch dieses Systemes als sehr lohnend erscheinen. Sie wurde mit einem Zuschlag von Kupfersulfür durchgeführt.

Dadurch teilt sich die vorliegende Arbeit in zwei Abschnitte: in die Eisenuntersuchungen und in die Antimonuntersuchungen.

1. Eisenuntersuchungen.

Literaturübersicht.

Die Eisenuntersuchungen führen in das Gebiet der Pyrrhotine, die man in natürlichen Vorkommen als Magnetkiese häufig antrifft. Ihre Zusammensetzung ist schwankend. Man findet meistens Fe_7S_8, seltener Fe_8S_9, $Fe_{11}S_{12}$ u. a. Gegen die von vielen Autoren vertretene Ansicht, daß es sich bei diesen Verbindungen um Mischungen von Pyrit und FeS handelt, spricht die Tatsache, daß beim Lösen in conc. Salzsäure Schwefel zurückbleibt und kein Pyrit.

R. Scheuer[2]) stellt in seinen Arbeiten eine allgemeine Formel $Fe_2S_3 + nFeS$ für die Pyrrhotinreihe fest, nimmt also eine Mischung

[1]) L. Bierner, Dissert. Münster 1931.

[2]) R. Scheuer, Diss. Hannover T. H. 1905.

von Fe_2S_3 mit FeS an. Im Gegensatz zu ihm findet Allen[1]) eine feste Lösung von Schwefel in FeS von veränderlicher Zusammensetzung, für die die Formel $Fe_n S_{n+1}$ gilt; und zwar ist bei hohen Temperaturen ein rhombischer a-Pyrrhotin beständig, bei niederen ein hexagonaler ß-Pyrrhotin. Zu dem gleichen Ergebnis der festen Lösung gelangte auf röntgenographischem Wege C. Fontana.[2])

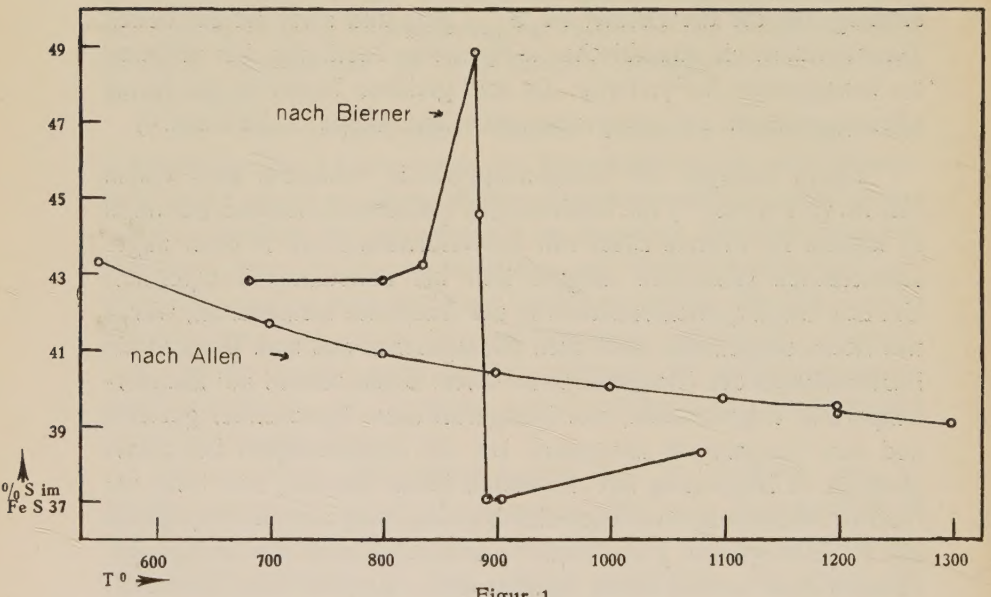
Durch Analyse der Gasgleichgewichte versuchte zum ersten Mal M. H. Pélabon[3]) die Beziehungen zwischen Eisen und Schwefel zu klären. Er erhitzte Eisen mit Schwefelwasserstoff in einer zugeschmolzenen Glasröhre längere Zeit bei konstanter Temperatur. Um den Gleichgewichtszustand in der Gasphase festzuhalten, wurde das Reaktionsgemisch nach dem Herausziehen aus dem Bade durch Herumwirbeln des Glasgefäßes an einem Draht schnell auf Zimmertemperatur abgeschreckt, das Glasgefäß unter Quecksilber geöffnet und das Gasgemisch analysiert. Da die Reaktionsgase bei dieser Methode in Berührung mit der festen Phase bleiben, tritt trotz der raschen Abkühlung zweifellos eine Verschiebung des Gleichgewichts ein. K. Jellineck und J. Zakowski[4]) arbeiteten nach der Strömungsmethode und stellten durch Analyse eines langsam über Schwefeleisen streichenden Wasserstoffstromes fest, daß der Prozentgehalt an Schwefelwasserstoff mit steigender Temperatur kleiner wird.

In neuerer Zeit untersuchte L. Bierner[5]) die Schwefelung des Eisens durch Schwefelwasserstoff und die dabei auftretenden Gleichgewichte zwischen 550° und 1080°. Auch er fand, daß die Wasserstoffbildung mit steigender Temperatur zunahm und zwischen 875° und 895° plötzlich um 25% stieg, woraus er auf eine Aenderung des Bodenkörpers schloß. Die von ihm aufgestellte Schwefelsättigungskurve des FeS in Abhängigkeit von der Temperatur ist von der von Allen gefundenen grundsätzlich verschieden, wie Fig. 1 zeigt. Zwischen den Temperaturen 683° und 837° erhielt er Fe_3S_4, beim Kurvenmaximum 875° Fe_3S_5 und zwischen 885° und 905° FeS. Von 905° bis 1080° beobachtete er eine leicht zu-

---

[1]) E. T. Allen u. a. Z. f. anorg. allg. Ch. 76, (1912), 201.
[2]) C. Fontana (1927) nach Gmelin, Eisen B II (1930).
[3]) M. H. Pélabon, Ann. de Ch. et Phys. 7, (1902), 365.
[4]) Jellineck und Zakowski, Z. f. anorg. allg. Ch. 142, (1925), 41.
[5]) L. Bierner, l. c.

nehmende Löslichkeit von Schwefel in FeS.



Figur 1

Eigene Versuche.

a) Apparatur.

Die zur Durchführung der Versuche benutzte Apparatur entsprach im Wesentlichen der im hiesigen Laboratorium üblichen und bewährten Anordnung und ist von R. Schenck und Th. Dingmann [1]) näher beschrieben. Sie sei daher im Folgenden nur kurz erläutert.

Da die Gleichgewichtslagen der untersuchten Systeme von der Temperatur abhängig sind, muß im Reaktionsraum, d. h. über dem im Schiffchen befindlichen Bodenkörper, konstante Temperatur herrschen. Dies wurde durch zweierlei erreicht. Erstens durch gleichmäßige Stromzufuhr: Eine Batterie großer Kapazität wurde aus dem Stadtstromnetz geladen, dessen Spannung mit Hilfe von Eisenwasserstoffwiderständen konstant gehalten wurde. Das Verhältnis von Stromentnahme zur Ladung war so geregelt, daß die

[1]) R. Schenck und Th. Dingmann, Z. f. anorg. allg. Ch. 166, (1927), 113.

Batterie dauernd schwach entladen wurde, wodurch sich eine vollkommen konstante Spannung ergab. Zweitens durch Verwendung von Ubbelohdeöfen großer Dimension und guter Isolierung. Im Laufe der Versuche wurden diese für die Temperaturen unter 550° ersetzt durch Aluminiumblöcke, die je 4 Bohrungen zur Aufnahme der Reaktionsrohre und eine zur Aufnahme des Thermoelementes enthielten. Die Blöcke waren mit Asbestpapier umlegt, mit Chromnickeldraht gewickelt und in einem Blechkasten zur besseren Wärmeisolierung in Diatomit-Steine verpackt. Sie hatten gegenüber den Ubbelohde-Oefen den Vorteil sehr geringer Platzbeanspruchung, geringeren Stromverbrauchs und infolge der guten Wärmeleitfähigkeit des Aluminiums, noch bessere Temperaturkonstanz. Da das Aluminium wegen seines niedrigen Schmelzpunktes bei höheren Temperaturen nicht mehr zu gebrauchen ist, wurden für die Versuche von 600° an als Temperaturausgleicher in die Ubbelohdeöfen Blöcke aus Sichromalstahl eingepaßt, mit je 2 Bohrungen für die Reaktionsrohre und einer für das Thermoelement. Der Sichromalstahl zeigt eine ganz gute Wärmeleitfähigkeit und ist wegen seiner Korrosionsfreiheit bis 1100° zu gebrauchen. Auf diese Weise konnte die Dimension der Oefen auf die Hälfte herabgesetzt werden.

Zur quantitativen Auswertung der Versuche muß die jedesmal aufgegebene Gasmenge bekannt sein. Sie läßt sich mit Hilfe des Gay-Lussacschen Gesetzes aus den Manometerdrucken vor und nach der Aufgabe und aus dem geeichten Apparaturvolumen leicht berechnen, wenn man die, durch Verschiebung der Quecksilbersäule des Manometers verursachte Volumänderung der Apparatur berücksichtigt. Hierzu ist es nötig, den Durchmesser des Manometerrohres zu kennen, was durch Auswägen mit Quecksilber erreicht wurde.

Alle Versuche wurden in Schiffchen aus geschmolzenem Al_2O_3 ausgeführt.

Ausführung der Gasanalysen.

Das mit der Töplerpumpe abgezogene Gas wurde in einem Transportgefäß unter Quecksilber zur Analysenapparatur gebracht. Diese bestand aus einer Absorptionspipette und einer Meßbürette, die mit einem offenen Quecksilbermanometer in Verbindung stand.

Zur Erreichung einer guten Temperaturkonstanz befand sich die Meßbürette in einem Wasserthermostaten. Vor der Analyse wurde in diese Meßbürette eine kleine Menge Wasserstoffgas gebracht und der am Manometer sich einstellende Druck P_1 abgelesen. Darauf wurde das zu analysierende Gasgemisch mit Hilfe eines Quecksilberniveaugefäßes in die Meßbürette gezogen und der sich einstellende Druck P_2 gemessen. Nun wurde das Gas in die Absorptionspipette überführt und nach erfolgter Absorption ein dritter Druck P_3 in der Meßbürette abgelesen. Aus dem Quotienten $\frac{P_2—P_3}{P_2—P_1}$ läßt sich leicht die absorbierte Menge Schwefelwasserstoff berechnen. Da die Analysen durchschnittlich nur eine Viertelstunde dauerten, konnte der Barometerstand als konstant behandelt werden. Die Druckablesungen bezogen sich jedesmal auf dasselbe Volumen, das mit Hilfe des Quecksilberniveaugefäßes auf einen, mit einem Millivoltmeter verbundenen, Platinkontakt eingestellt wurde. Als Absorptionsmittel diente konzentrierte Kalilauge, die noch feste Kristalle enthielt. Der Wasserdampfdruck dieser Lauge ist so minimal, daß er vernachlässigt werden kann. Er beträgt nach Landolt-Börnstein bei 25° 0,002 mm und bei 50° 0,007 mm.

b) Darstellung der Bodenkörper und Gase.

Zur Herstellung sämtlicher Bodenkörper und Gase wurden, falls es nicht anders bemerkt ist, nur Merk'sche Präparate mit der Bezeichnung pro Analysi verwandt.

1. Wasserstoff.

Der verwandte Wasserstoff wurde durch Elektrolyse 30prozentiger Kalilauge an Nickelelektroden gewonnen und zur Entfernung von Sauerstoffresten über ein erhitztes Kupfernetz geleitet. Als Blasenzähler diente ein mit konzentrierter Kalilauge gefülltes Absorptionsgefäß, nach dessen Passieren das Gas zur Trocknung durch ein U-Rohr mit festem Kaliumhydroxyd und zwei Phosphorpentoxydgefäße in den Gasometer geleitet wurde, wo es wiederum mit einem Phosphorpentoxydgefäß in Verbindung stand. Das so dargestellte Gas erwies sich als hundertprozentig.

2. Schwefelwasserstoff.

Nach Arbeiten von Klemenc[1]) ist das Kohlendioxyd der unangenehmste Begleiter des Schwefelwasserstoffs, weil er von diesem auch durch häufigeres Kondensieren schwer zu trennen ist. Es wurde daher besonderer Wert auf vollkommen kohlendioxydfreies Arbeiten gelegt. Das wurde auf folgende Weise erreicht: Chemisch reines FeS (Merk) wurde in einen Glaskolben gebracht, der unten einen Ausfluß hatte und durch guteingeschliffene Glashähne oben mit einem Tropftrichter und seitlich mit der übrigen Apparatur in Verbindung stand. Durch den Tropftrichter wurde verdünnte Schwefelsäure zugegeben und das sich entwickelnde Gas nach Trocknung über Chlorcalcium in ein Kondensationsgefäß geführt, wo es durch eine Lösung von Kohlensäureschnee in Aceton kondensiert wurde. Die verbrauchte Säure wurde nach Absperrung des Kolbens von der übrigen Apparatur unter dem Druck des sich weiter entwickelnden Gases, nach Oeffnung des Hahnes aus der Abflußöffnung herausgepreßt. Damit sich diese nicht verstopfte, befand sich zwischen FeS und Oeffnung ein Porzellansieb. Die zum Herauspressen nötige Einstellung des Ueberdrucks, konnte durch Oeffnung des Tropftrichters, durch den dann Blasen emporstiegen, kontrolliert werden. Mit Hilfe zweier Kondensationsgefäße wurde das Gas mehrere Male kondensiert, wobei jedesmal die ersten und letzten Fraktionen durch ein Quecksilberbarometer abgelassen wurden. Dann wurde es in die mit Kugelschliffen an die Entwicklungsapparatur angesetzten Gasometer gefüllt und unter Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Vor Beginn der Entwicklung war die ganze Apparatur mit der Quecksilberdampfstrahlpumpe auf Hochvakuum gepumpt worden. Die Analyse des Gases ergab 99,9% Schwefelwasserstoff.

Darstellung des Eisens und Eisensulfides.

1. Eisen.

Das zur Aufschwefelung benutzte Eisen wurde durch Reduktion einer genau abgewogenen Menge Eisenoxyd (Brand) durch 36stündiges Ueberleiten von Wasserstoff bei 700° gewonnen. Die Wägung

[1]) Klemenc, Z. f. Elektrochem. 38, (1932), 592.

in sauerstoffreiem Stickstoff ergab vollkommen reines Eisen. Weil es sich beim Einbauen nicht vermeiden ließ, daß der Bodenkörper kurze Zeit mit Luft in Berührung kam, wurde er im Ofen noch durch 10—15 Wasserstoffaufgaben nachreduziert.

2. Eisensulfid.

Eisenoxyd (Brand) wurde im Wasserstoffstrom reduziert und über das so vorbehandelte Präparat ein mit Schwefelkohlenstoff beladener Kohlensäurestrom geleitet. Nach 5—6 stündiger Reaktionsdauer bei 800° bis 900° wurde es in einem trockenen Stickstoffstrom abgekühlt, der durch Ausschütteln mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung vom Sauerstoff befreit war. Die Analyse des so gewonnenen Eisensulfides ergab im Mittel: 62,58% Fe und 37,31% S. Dies entspricht einer Formel $FeS_{1,04}$. Es ist an der Luft sehr beständig und kann im Exsiccator unbeschränkte Zeit aufbewahrt werden.

Darstellung des Bariumsulfides.

Das Bariumsulfid wurde nach einem Verfahren von Schöne[1]) hergestellt:

Eine gewogene Menge trockenen Bariumkarbonates wird in einem mit Schwefelkohlenstoff beladenen Kohlensäurestrom auf ungefähr 1000° erhitzt. Nach einer Reaktionsdauer von 6—8 Stunden läßt man schnell im sauerstoffreien Stickstoffstrom erkalten. Die hohe Temperatur ist nötig zur Vermeidung von Polysulfidbildung.

Das so gewonnene Bariumsulfid war weiß und zersetzte sich an der Luft unter Schwefelwasserstoffbildung. Zur Mischung mit Eisensulfid wurde es mit diesem in einem, durch Phosphorpentoxyd von Feuchtigkeit befreiten, luftdicht abgeschlossenen Kasten eine halbe Stunde lang im Achatmörser innig verrieben.

Die Bariumsulfid-Eisensulfidmischungen wurden auch noch auf eine andere Art und Weise hergestellt: In einer Ferrinitratlösung wurde Bariumkarbonat gelöst und aus dieser Lösung durch Natriumkarbonat ein inniges Gemenge von Bariumkarbonat und Ferri-

[1]) E. Schöne, Pogg. Ann. 112, (1861), 194.

hydroxyd ausgefällt. Dieses wurde getrocknet und nach der beim Bariumsulfid beschriebenen Methode mit Schwefelkohlenstoff aufgeschwefelt. Aus der Analyse ergaben sich für die beiden hergestellten Mischungsverhältnisse im Mittel:

76,26% Ba 3,68% Fe 20,06% S
und 66,4 % Ba 9,95% Fe 23,65% S,

was Mischungen von BaS : FeS = 6,5 : 1 und 1,8 : 1 entspricht. Das hierin enthaltene FeS hat die Formel $FeS_{1,08}$ und $FeS_{1,18}$.

Darstellung des Kupfersulfürs.

Das Kupfersulfür wurde nach Angaben von Allen[1]) auf folgende Weise hergestellt:

Aus einer Cuprisulfatlösung wurde mit Schwefelwasserstoff Cuprisulfid ausgefällt und nach Trocknung in sauerstoffreiem Stickstoffstrom auf 400—500° erhitzt. Hierbei destilliert Schwefel ab und der größte Teil des Cuprisulfides geht in Kupfersulfür über. Das Präparat wurde jetzt im Hochvakuum bis dicht unter den Schmelzpunkt auf 1100° erhitzt, wobei das Kupfersulfür allen noch gelösten Schwefel abgibt.

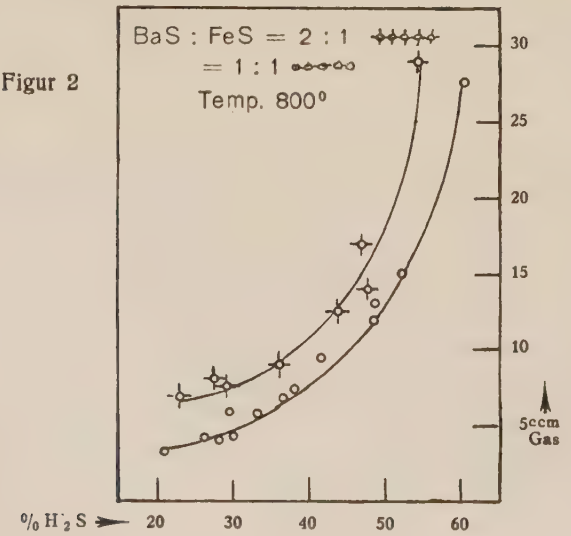
c) Versuche.

Zur Durchführung der Versuche wurden die beschriebenen BaS-FeS-Mischungen zusammen mit dem vorgeschwefelten reinen Eisen eingebaut und zwar so, daß von den beiden im Ofen befindlichen Rohren das eine die BaS-FeS-Mischung enthielt, das andere das reine FeS, um vollkommen gleiche Versuchsbedingungen zu erzielen. Beide Bodenkörper wurden nun bei 800° durch Aufgabe bekannter Gasmengen aufgeschwefelt. Ueberraschenderweise ergab sich dabei, daß eine bestimmte Gleichgewichtslage nicht zu erreichen war. (Tabelle I und II). Das widerspricht aber, wenigstens in Bezug auf die reine Eisenschwefelung, den Angaben von Bierner. Worin kann nun dieser Widerspruch seinen Grund haben? Einmal natürlich in Unzulänglichkeiten der Apparatur: Sie wurde wiederholt gereinigt, ebenso wie das zur Absperrung benutzte Quecksilber, und auf Dichtigkeit geprüft. Dann könnten auch die Bodenkörper die

[1]) Z. f. anorg. all. Ch. 94, (1916), 95.

Schuld tragen: Es wurden also neue eingebaut, die nach den beschriebenen Methoden besonders sorgfältig hergestellt waren und sich durch Analyse als vollkommen rein erwiesen. Wieder wurde aufgeschwefelt und wieder stellten sich genau dieselben Ergebnisse ein. Durch irgendwelche technischen Mängel waren diese also nicht begründet. Bei weiteren Versuchen, die Erscheinung zu klären, ergab sich aus einer Gegenüberstellung der jedesmal aufgegebenen Gasmengen mit ihren zugehörigen Gleichgewichtseinstellungen, daß diese beiden Größen offenbar von einander abhängig waren. Da das Volumen des Reaktionsraumes konstant bleibt, gibt die Menge des aufgegebenen Gases ungefähr den Druck an, unter dem der Bodenkörper steht. Bei wechselndem Druck ergeben sich verschiedene Gleichgewichtseinstellungen: Die Gleichgewichte sind also druckabhängig. An den aufgestellten Isothermen der Figur 2 (Tabelle III und IV) läßt sich diese Abhängigkeit sehr schön verfolgen. Man sieht daraus, daß das Verhältnis $\frac{H_2S}{H_2}$ in der Gasphase bei sinkendem Druck kleiner wird.

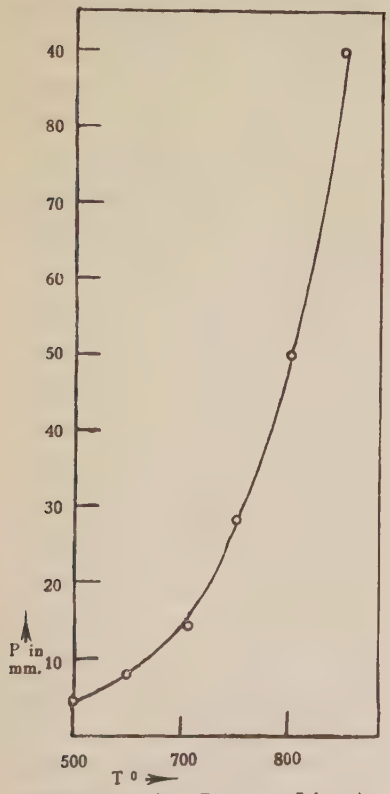
Figur 2



Eine andere Ueberlegung führte zu demselben Ergebnis: Nach der zur Analyse notwendigen Gasentnahme aus dem Reaktionsrohr muß in diesem, infolge Abnahme der Gasmenge, auch ein geringerer Druck herrschen. Als Folge davon müßte sich wieder ein niedrigeres

Gleichgewicht einstellen. Das war tatsächlich der Fall. In Tabelle III und IV sind eine ganze Reihe solcher Versuche angegeben. Einer sei hier angeführt: Eine Gleichgewichtseinstellung sank nach der ersten Gasentnahme von 54,41% Schwefelwasserstoff in der Gasphase auf 49,83%, nach einer weiteren Entnahme waren nur noch 44,86% Schwefelwasserstoff vorhanden und nach der letzten Gasentnahme nur noch 36,7%.

Die Ursache der Druckabhängigkeit erklärte sich aus folgender Beobachtung: Es setzten sich in den aus dem Ofen herausragenden Rohrzonen größere Schwefelmengen an, die nicht anders entstanden sein konnten, als durch katalytischen Zerfall des Schwefelwasserstoffs. Mit Hilfe der von Preuner und Schupp[1]) angegebenen Konstanten des Schwefelwasserstoffzersetzungsgleichgewichtes wurde der Partialdruck des Schwefels in diesem Gleichgewicht berechnet. Die Werte zwischen 500° und 700° sind nicht ganz genau, da sie durch Interpolation über ein größeres Temperaturgebiet bestimmt wurden. Sie stimmen jedoch mit den von Allen[2]) errechneten überein und ihre Genauigkeit ist zur Gewinnung eines Ueberblickes vollkommen ausreichend. Wie aus der Kurve hervorgeht, beträgt der Partialdruck des Schwefels bei 800° und 760 mm Druck 26,5 mm. Durch diesen beträchtlichen Zerfall der Schwefelwasserstoffmoleküle in Wasserstoff- und Schwefelmoleküle, wobei noch die



Dissoziation d. H_2S (n. Preuner u. Schupp.)

[1]) Z. f. anorg. all.. Ch. 55, (1907), 279.
[2]) Allen, l. c.

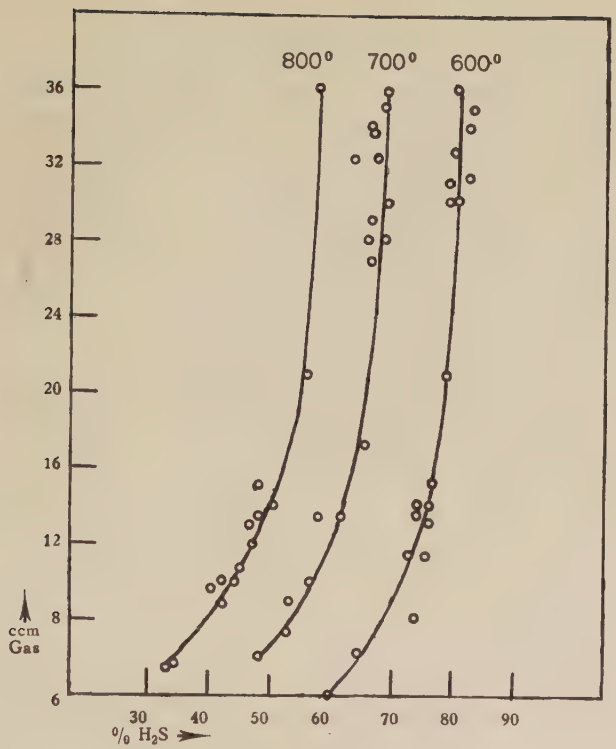
Dissoziation des Schwefels in seine verschiedenen Molekülestufen zu berücksichtigen ist, tritt also eine Druckerhöhung ein, die das Gleichgewicht verschiebt.

Noch ein weiterer Umstand ist mitbeteiligt an den Schwankungen der Gleichgewichtslage: Da es wegen technischer Schwierigkeiten nicht möglich ist, den gesamten Reaktionsraum einschließlich des Absperrungshahnes auf höherer Temperatur zu halten, scheidet sich der beim katalytischen Zerfall entstehende Schwefel in den kälteren Rohrzonen aus. Die Gasphase wird also schwefelärmer. Z. B. sank der Prozentgehalt an Schwefelwasserstoff einer Gleichgewichtseinstellung, die eigentlich bei 90% liegen mußte, nach vierwöchentlichem Stehen auf 29% (Tabelle XII). Ob der Bodenkörper seinerseits der Gasphase Schwefel nachliefert und wieweit er bei diesem Vorgang selbst entschwefelt wird, hängt von seiner Schwefeltension ab.

Durch diese beiden Momente der Druckabhängigkeit und der Schwefelabscheidung dürften die Schwankungen der Analysenwerte in der Gleichgewichtslage genügend geklärt sein. Um also möglichst gleichmäßige Werte zu erhalten, muß man stets in denselben Zeitabständen analysieren und ferner möglichst gleiche und große Gasmengen aufgeben, da bei hohem Druck die Schwankungen kleiner sind.

Die Fehler, die durch den ja immer vorhandenen Schwefeldampf verursacht werden, sind so gering, daß sie bei gleichmäßigem Arbeiten vernachlässigt werden können.

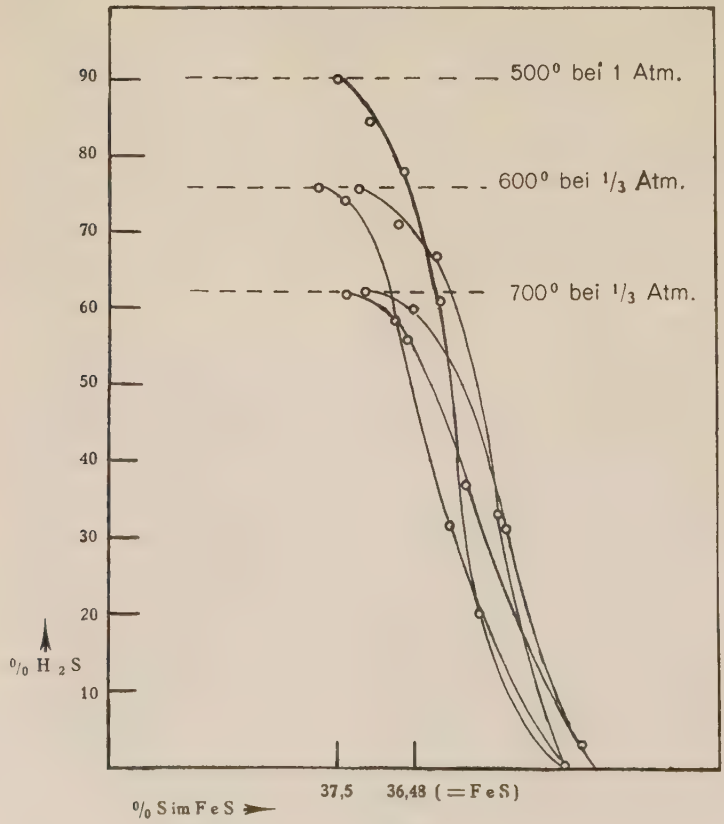
Zur Klärung der Verhältnisse bei der Schwefelung des reinen Eisens wurden vorgeschwefelte Bodenkörper eingebaut und bei 500°, 600°, 700°, 800°, 873° und 900° durch Aufgabe bekannter Gasmengen aufgeschwefelt (Tabelle V bis IX). Erwartungsgemäß nahmen die Schwefelausscheidungen in den kalten Rohrzonen mit sinkender Temperatur ab. Bei 500° waren sie nur noch gering, da der Partialdruck des Schwefels im Schwefelwasserstoff bei dieser Temperatur nur etwa 4,5 mm beträgt. Entsprechend der geringen Schwefeltension stellte sich hier auch eine Gleichgewichtslage mit verhältnismäßig geringen Schwankungen ein. Die nachstehenden Isothermen der Figur 3 (Tabelle V bis VII) geben ein den Verhältnissen beim BaS-FeS entsprechendes Bild.



Figur 3

Aus der Betrachtung der Kurven ergibt sich, daß der Prozentgehalt an Schwefelwasserstoff in der Gasphase sich mit steigender Temperatur erniedrigt. Das bei den verschiedenen Temperaturen gemessene Gleichgewicht kann nun entweder dem katalytischen Zerfallsgleichgewicht des Schwefelwasserstoffes entsprechen oder dem Gleichgewicht zwischen FeS und einem Eisensulfid höheren Schwefelgehaltes. Entscheidend dafür ist allein die Analyse der ausgebauten Bodenkörper, da wegen des ausgeschiedenen Schwefels an den kälteren Teilen der Rohre aus der aufgegebenen Gasmenge keine Schlüsse gezogen werden können auf die wirkliche Schwefelaufnahme der Bodenkörper. Nach den Tabellen V bis IX wurden diese solange aufgeschwefelt, daß sie mindestens der Zusammensetzung Fe_2S_3 entsprechen mußten, teilweise auch weit darüber hinaus. Die Mittelwerte der Analysen dieser Bodenkörper sind in

Tabelle X zusammengestellt. Wie daraus hervorgeht, enthalten sie alle nur wenig mehr Schwefel als das FeS und zwar entspricht die aufgenommene Schwefelmenge genau dem Punkt, an dem die isotherme Aufbaukurve des den Verlauf der Schwefelung darstellenden Diagramms (Figur IV) das Gleichgewicht erreicht. Sobald also das Gleichgewicht erreicht ist, nimmt der Bodenkörper keinen Schwefel mehr auf. Demnach haben wir es hier mit der Grenze des katalytischen Schwefelwasserstoffzerfalls an einem gesättigten Eisensulfidbodenkörper zu tun. Das Gleichgewicht zwischen FeS und einem höheren Eisensulfid liegt also über dem katalytischen und ist infolgedessen auf diesem Wege nicht meßbar, denn es stellt sich stets das stabilere Gleichgewicht, in diesem Falle das katalytische, ein.

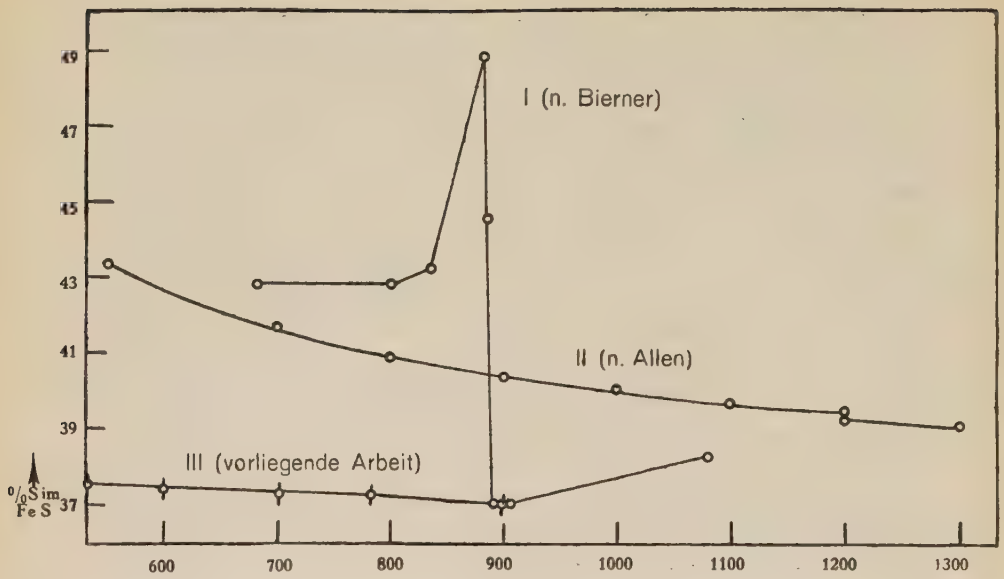


Figur 4

Als Folge dieser Betrachtungen ergibt sich, daß das Arbeiten mit Schwefelwasserstoff zur Erforschung von Gleichgewichtssystemen nur dann möglich ist, wenn bei der Umsetzung Verbindungen entstehen, deren Gleichgewichtslagen auf Grund ihrer geringeren Schwefeltension unter die des katalytischen Selbstzerfalles fallen. Es wäre eventuell möglich, das Eisengleichgewicht zu fassen, wenn man durch Arbeiten unter höherem Druck die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs zurückdrängen würde. Versuche zur Prüfung dieser Ansicht konnten wegen technischer Schwierigkeiten nicht gemacht werden.

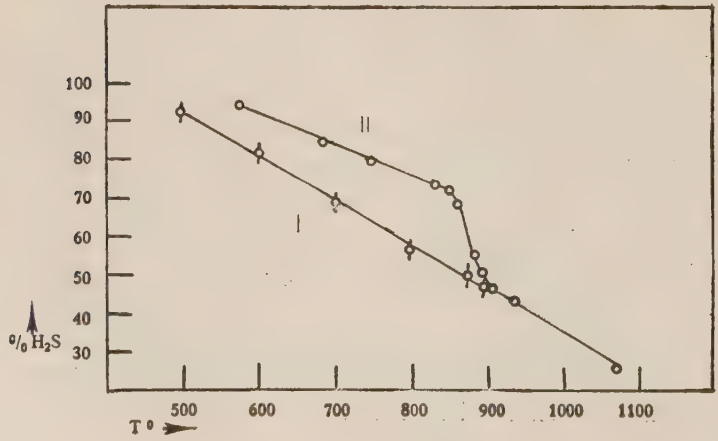
An dieser Stelle ist es notwendig, auf die schon mehrfach erwähnte Arbeit von Bierner näher einzugehen, deren Ergebnisse in den vorliegenden Untersuchungen zum Teil nicht bestätigt werden konnten. Die von ihm aufgestellte Kurve, die sich zusammensetzt aus den Gleichgewichtseinstellungen über mit Schwefelwasserstoff gesättigten Eisensulfidbodenkörpern in Abhängigkeit von der Temperatur, soll den Verlauf der Gleichung $Fe + H_2S = FeS + H_2$ wiedergeben. Da die Bodenkörper dieser Versuche nach dem Ausbau nicht analysiert wurden, läßt sich diese Annahme nicht nachprüfen. Aus den quantitativ durch jedesmalige Aufgabe einer bestimmten Gasmenge durchgeführten Versuchen läßt sich jedoch schließen, daß die Kurve, wenn sie nicht den katalytischen Schwefelwasserstoffzerfall darstellt, dem Gleichgewicht zwischen FeS und einem höheren Eisensulfid entsprechen muß. Denn die bei diesen Versuchen nach Beendigung des Aufbaues analysierten Bodenkörper enthielten stets mehr Schwefel als dem FeS entspricht.

Die in der Bierner'schen Arbeit auftretenden Schwankungen der Gleichgewichtseinstellungen dürften denselben Grund haben, wie die der vorliegenden Arbeit. Das von Bierner festgestellte Auftreten der Verbindungen Fe_3S_4 und Fe_3S_5 zwischen 683° und 837° bezw. bei 875° konnte trotz genau gleicher Arbeitsweise nicht bestätigt werden. Es wurde vielmehr eine Schwefelungskurve festgestellt, die noch eine 3—5% geringere Schwefelaufnahme des Eisens angibt, als die von Allen gefundene (Kurve III in Figur 5). Diese Abweichung hat wahrscheinlich ihren Grund in der für diese Versuche nicht geeigneten Untersuchungsmethode, die eine Sättigung des Bodenkörpers infolge des eintretenden katalytischen Schwefelwasserstoffzerfalls nicht zuläßt.



Figur 5

Um ein Bild der Abhängigkeit der Zersetzungsgleichgewichte von der Temperatur zu bekommen, wurde auf die gesättigten Eisensulfidbodenkörper je ungefähr 1 Atm. Schwefelwasserstoff aufgegeben und die dabei sich einstellenden Gleichgewichtslagen in ein Diagramm eingetragen (Figur 6, Kurve I, Tabelle XI). Die Verbindung der einzelnen Kurvenpunkte ergab eine in Richtung der Temperaturzunahme abfallende Gerade. Zum Vergleich wurde die

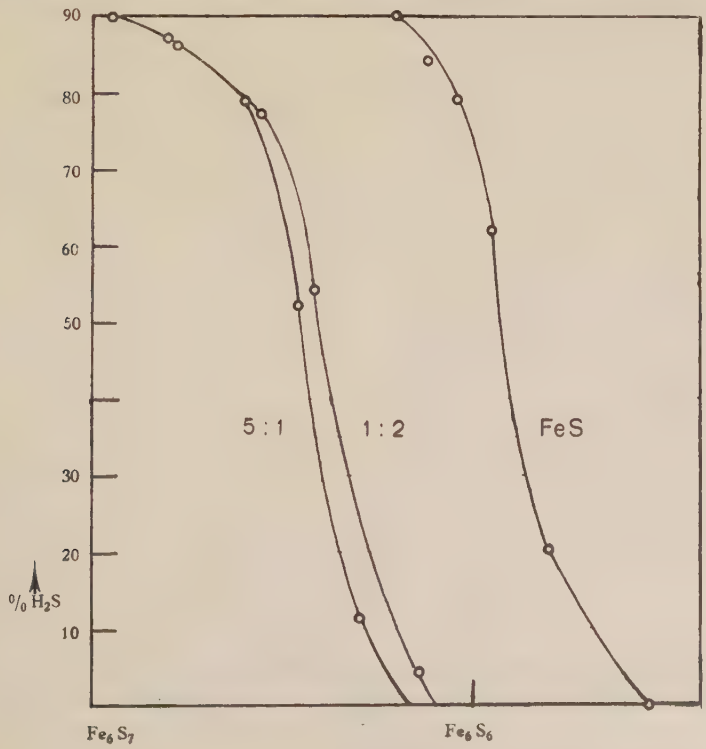


Figur 6

von Bierner erhaltene, entsprechende Gleichgewichtskurve miteingezeichnet (Figur 6, Kurve II). Die beiden Kurven decken sich ungefähr im letzten Teil, der nach dem eigenartigen Abfall der Biernerschen Kurve bei 900° beginnt. Bei einem Vergleich scheint es so, als ob sich bei den Bierner'schen Versuchen erst von 900° ab das katalytische Gleichgewicht eingestellt hat, bis 900° dagegen ein metastabiles zwischen FeS und irgend einem höheren Eisensulfid.

Es wurden nunmehr noch weitere Schwefelungsversuche von BaS-FeS-Mischungen vorgenommen und zwar bei 500°, der Temperatur, bei der sich ein Arbeiten nach dieser Methode noch als möglich erwiesen hatte. Die Zusammensetzung der Mischungen war: BaS : FeS = 5 : 1 und 1 : 2. Wie aus den Kurven der Figur 7 (Tabelle XII) ersichtlich, ist der Schwefelungsverlauf bei beiden derselbe und verläuft parallel der Kurve des reinen FeS.

Die Verschiebung der Kurve um 1% Schwefel zum höheren Schwefelgehalt hin bringt eine Erniedrigung der Schwefeltension und

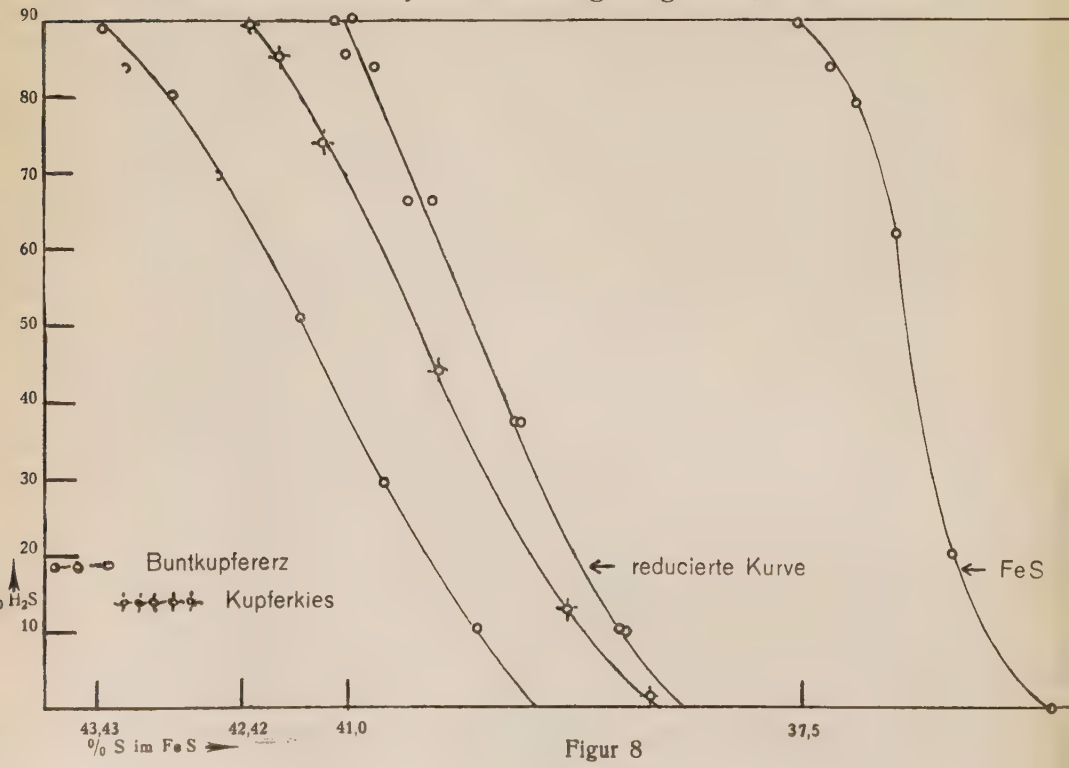


Figur 7

damit eine Erhöhung der Affinität des Schwefels zum Eisen durch Zuschlag von Bariumsulfid zum Ausdruck. Diese ist allerdings gering. Irgendwelche Aussagen über die Art der Bindung des Eisensulfides und des Bariumsulfids untereinander lassen sich nicht machen. Damit wurden die Versuche über das System FeS - BaS abgeschlossen.

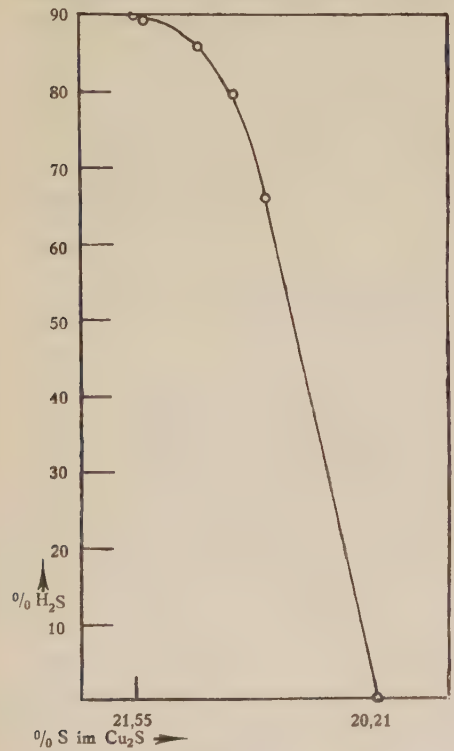
Anschließend wurde der Einfluß des Kupfersulfürs auf das Eisensulfid und seine Schwefelung untersucht. Das Kupfersulfür wurde mit Eisensulfid in zwei Mischungsverhältnissen in einem Achatmörser innig verrieben. Diese Verhältnisse wurde so gewählt, daß sie den in der Natur vorkommenden Mineralien Kupferkies und Buntkupfererz entsprachen, also $Cu_2S : Fe_2S_3 = 1 : 1$ und $3 : 1$.

Aus Figur 8 und Tabelle XIII a und b ist der Schwefelungsverlauf ersichtlich. Die Kurve des Buntkupfererzes steigt an, nachdem das Eisensulfid ungefähr die Zusammensetzung Fe_6S_7 hat, und erreicht das katalytische Zerfallsgleichgewicht, über das hinaus



Figur 8

keine Schwefelung mehr möglich ist, bei einem Schwefelgehalt des Eisensulfids von 43,4%, was dem Fe_3S_4 entspricht. Die Kurve des Kupferkieses verläuft genau parallel, nur um 1% zum tieferen Schwefelgehalt hin verschoben. Durch Wägung der Bodenkörper nach dem Ausbau konnte die Schwefelaufnahme in genau dieser Höhe bestätigt werden. Um zu prüfen, inwieweit die erhöhte Schwefelaufnahme einer Umwandlung des Kupfersulfürs in Cuprisulfid zuzuschreiben ist, wurde reines Kupfersulfür unter denselben Bedingungen aufgeschwefelt. Der Schwefelgehalt des Kupfersulfürs stieg dabei von 20,21% auf 21,55%. Der Schwefelungsverlauf ist aus Figur 9 und Tabelle XIII c ersichtlich. Nach Abzug des vom Kupfersulfür aufgenommenen Schwefels ergab sich die überraschende Tatsache, daß die Schwefelungskurven der beiden Mineralien nunmehr übereinander fielen.



Figur 9

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine Erhöhung des Zuschlages genau wie beim System FeS-BaS ohne Einfluß auf den Verlauf der Schwefelung ist und daß die die Affinität des Schwefels zum Eisen steigernde Wirkung des Kupfersulfürs größer ist, als die des Bariumsulfides. Ueber das Auftreten von Verbindungen kann auch hier keine Aussage gemacht werden.

2. Antimonuntersuchungen.

Die Methode der Gasgleichgewichtsuntersuchungen gestattete hier, im Gegensatz zu den Eisenuntersuchungen, einen genauen

Einblick in die auftretenden Verbindungen und Lösungen, weil die Gleichgewichtslagen sowohl der erhaltenen Kupferantimonsulfide, wie auch die des reinen Antimonsulfides selbst, weit unter denen des katalytischen Schwefelwasserstoffzerfalls lagen. Dies ist in der geringeren Schwefeltension und damit in der Festigkeit der Antimonsulfidverbindungen begründet.

a) Literaturübersicht.

Die in der Natur vorkommenden und bekannten Verbindungen des dreiwertigen Antimonsulfides mit Kupfersulfür sind: das Antimonfahlerz $Sb_2S_3\ 4Cu_2S$, der Antimonkupferglanz — auch Wolfsbergit genannt — $Sb_2S_3\ Cu_2S$ und schließlich der Guejarit $2\ Sb_2S_3\ Cu_2S$.

In der Literatur werden noch erwähnt die Verbindungen $2Cu_2S\ 3Sb_2S_3$ [1]), $3Cu_2S\ Sb_2S_3$ [2]) und $3Cu_2S\ 2Sb_2S_3$ [3]). Die Verbindungsbildung zwischen den beiden Komponenten ist also außerordentlich mannigfaltig.

b) Herstellung der Bodenkörper.

Antimonsulfid.

Aus einer salzsauren Antimonsäurelösung wurde durch Schwefelwasserstoff Antimonpentasulfid ausgefällt, getrocknet und bei 230° im Kohlensäurestrom 4—5 Stunden erhitzt. Hierbei destillierte der über das Trisulfid überschüssige Schwefel ab. Die Analyse ergab im Mittel: 71,8% Sb und 28,2% S.

Die Darstellung des Kupfersulfürs ist im ersten Teil der Arbeit bereits beschrieben worden.

c) Versuche.

Durch kräftiges Verreiben im Achatmörser wurden die beiden Sulfide im Verhältnis

$$Sb_2S_3 : Cu_2S = 2{,}5 : 1 \text{ und } 1 : 8$$

gemischt. Der Antimonsulfid im Ueberschuß enthaltende Bodenkörper wurde doppelt eingebaut, aus zweierlei Gründen: einmal,

---

[1]) Pélabon, Compt. rend. 140, (1905), 1392.

[2]) Sommerbach, Z. f. anorg. all. Ch. 18, (1898), 430.

[3]) Rammelsberg, Pogg. Ann. 52, (1841), 226.

um eine Kontrolle über den ersten Versuch zu haben und dann, um zweifelhafte, oder mit dem ersten Versuch nicht gefaßte Kurvenpunkte festzulegen. Die aufzugebende Gasmenge wurde in solchen Fällen im Voraus so berechnet, daß die Analyse auf den strittigen Punkt fallen mußte. Auf diese Art und Weise konnten die entstehenden Stufen vollkommen exakt festgelegt werden. Des schnelleren Fortkommens wegen wurde bei Gleichgewichtslagen oft die Einstellung des Gleichgewichtes nicht abgewartet. Diese Punkte sind in den Tabellen XIV, a, b und c eingeklammert. Zur besseren Uebersicht über die Abweichungen wurde noch reines Antimonsulfid mit eingebaut.

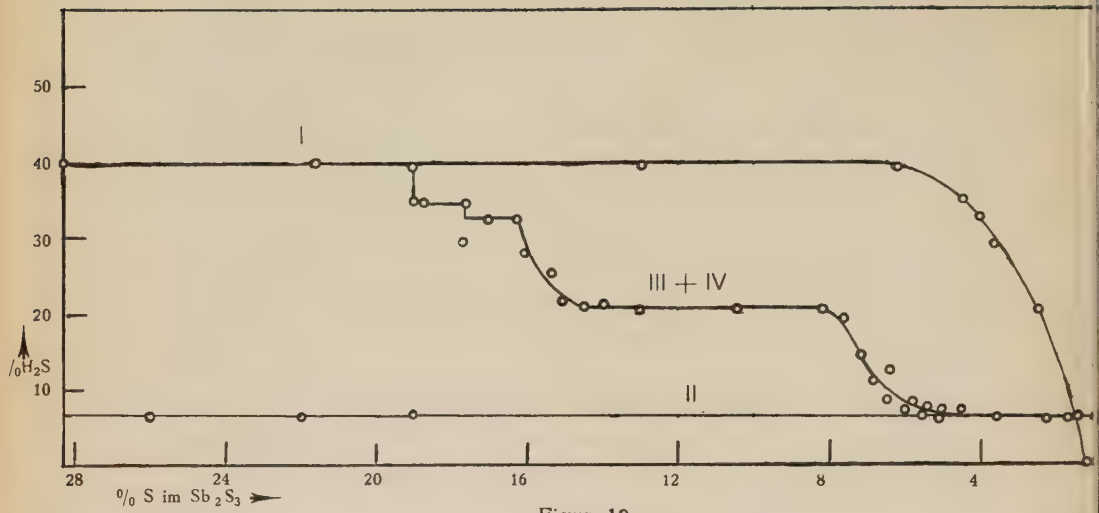
Sämtliche Bodenkörper lagen nebeneinander in einem Aluminiumblockofen, dessen Temperatur fast über die ganze Ofenlänge konstant blieb. Die Versuchstemperatur betrug 400°.

Im Laufe der Versuche setzte sich in den aus dem Ofen hervorragenden Rohrenden ein sehr feiner, dunkelbrauner Antimonüberzug an und zwar am stärksten beim reinen Antimonsulfid und am schwächsten bei der Mischung mit Kupfersulfür-Ueberschuß.

Figur 10 und Tabelle XIV a, b und c geben den Verlauf der Entschwefelung wieder. Das Gleichgewicht des reinen Antimonsulfids liegt bei 39,8% Schwefelwasserstoff in der Gasphase. Die aus den Gleichgewichtseinstellungen sich zusammensetzende Kurve 1 in Figur 10 verläuft zum Schluß in einem Bogen auf den Nullpunkt zu. Dieser wird nicht ganz erreicht. Bei einem Restschwefelgehalt von 1,24% gab der Bodenkörper keinen Schwefel mehr ab. Dies beruht, ebenso wie der Abfall der Kurve, auf der bekannten Löslichkeit des Antimons und des Antimonsulfides ineinander. Diese wurde aus dem Abfall der Kurve berechnet und bei der Auswertung der Versuchsergebnisse berücksichtigt.

Der antimonsulfidarme Bodenkörper (Figur 10, Kurve 2) stellte sich auf ein konstantbleibendes Gleichgewicht bei 6,9% Schwefelwasserstoff in der Gasphase ein.

Die beiden antimonsulfidreichen Bodenkörper lagen nach anfänglichen kleinen Schwankungen zunächst auf der Kurve des reinen Antimonsulfids bei 39,8% Schwefelwasserstoff in der Gasphase. Das Abbaubild (Figur 10, Kurve 3 und 4) der beiden Bodenkörper



Figur 10

deckt sich in den Gleichgewichtslagen vollkommen und zeigt nur in den Löslichkeitsbereichen geringe Abweichungen. Bei einem Restschwefelgehalt des Bodenkörpers von 19,1% fällt die Kurve von 39,8% Schwefelwasserstoff in der Gasphase auf 34,5% senkrecht ab. Dieser Punkt entspricht, nach der bereits erwähnten Berücksichtigung der Löslichkeiten des Antimons und des Antimonsulfides ineinander, genau der Verbindung $3Cu_2S\ 4Sb_2S_3$. Diese wird längs der Gleichgewichtseinstellung bei 34,5% Schwefelwasserstoff in der Gasphase weiter entschwefelt, bis zu einem Restschwefelgehalt des Bodenkörpers von 17,6%. Das Auftreten der diesem Punkt entsprechenden Verbindung $4Cu_2S\ 5Sb_2S_3$ wird ebenfalls durch einen senkrechten Abfall der Gleichgewichtseinstellung auf 32,6% Schwefelwasserstoff in der Gasphase charakterisiert. Längs dieser neuen Gleichgewichtslage wird dem Bodenkörper weiter Schwefel entzogen, bis er bei 16,4% Schwefelgehalt die Zusammensetzung $8Cu_2S\ 9Sb_2S_3$ hat. Der jetzt folgende schräge Abfall deutet darauf hin, daß diese Zusammensetzung $8Cu_2S\ 9Sb_2S_3$ keiner Verbindung entspricht, sondern einer Lösung der Verbindung Cu_2S Sb_2S_3 in $4Cu_2S\ 5Sb_2S_3$. Bei 14,6% Restschwefelgehalt und 20,4% Schwefelwasserstoff in der Gasphase tritt ein neues Gleichgewicht auf. Der Bodenkörper hat hier die Zusammensetzung $Cu_2S\ Sb_2S_3$. Längs dieser Einstellung verläuft die Entschwefelung bis zu 7,9%

Restschwefelgehalt des Bodenkörpers. Hier folgt wiederum ein schräger Abfall, aus dem hervorgeht, daß die diesem Punkt entsprechende Zusammensetzung des Bodenkörpers $2Cu_2S\ Sb_2S_3$ ebenfalls keiner Verbindung entspricht, sondern der Löslichkeit der Verbindung $4Cu_2S\ Sb_2S_3$ in $Cu_2S\ Sb_2S_3$. Bei einem Restschwefelgehalt des Bodenkörpers von 4,5% mündet die Kurve wieder auf ein Gleichgewicht ein, entsprechend einer Verbindung $4Cu_2S\ Sb_2S_3$. Dieses Gleichgewicht liegt bei 6,5% Schwefelwasserstoff in der Gasphase und ist mit dem beim kupfersulfürreichen Bodenkörper gewonnenen identisch. Der Abfall der Gleichgewichtseinstellung von 6,9% auf 6,5% wird durch die bei anderen Arbeiten gewonnene Erfahrung bestätigt, nach der sich gegen Ende der Entschwefelung ein langsamer Abfall der Gleichgewichtslage bemerkbar macht.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Untersuchung hat ergeben, daß beim Arbeiten mit Schwefelwasserstoff zur Erforschung von Gleichgewichtssystemen zwei Gruppen unterschieden werden müssen:

1. Die Gleichgewichte liegen über der Grenze des katalytischen Schwefelwasserstoffzerfalls, sie sind der Messung nicht zugänglich und es können keine quantitativen Aussagen über das System gemacht werden.

2. Die Gleichgewichte liegen unter der Grenze des katalytischen Schwefelwasserstoffzerfalls; dann sind sie meßbar und es können quantitative Aussagen über das System gemacht werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde je ein Vertreter der beiden möglichen Gruppen untersucht. Die Versuchsergebnisse zeigen sehr schön die grundsätzliche Verschiedenheit der beiden Typen.

Gruppe 1: Eisenuntersuchungen.

1. Die gefundenen Gleichgewichtseinstellungen sind druckabhängig und geben den katalytischen Zerfall des Schwefelwasserstoffs an einem gesättigten Eisensulfidbodenkörper wieder.

2. Das von Bierner zwischen den Temperaturen 683° bis 875° festgestellte Auftreten der Verbindungen Fe_3S_4 und Fe_3S_5 konnte trotz genau gleicher Arbeitsweise nicht bestätigt werden.

3. Durch Zuschläge von Bariumsulfid und Kupfersulfür konnte eine beim Bariumsulfid geringere, beim Kupfersulfür größere Verfestigung des Systems festgestellt, über das Auftreten fest definierter Verbindungen dagegen keine Aussagen gemacht werden.

4. Bei den untersuchten Systemen scheinen, besonders bei den Kupfereisensulfiden, feste Lösungen eine bedeutend größere Rolle zu spielen als definierte Verbindungen.

5. Bei der Eisenentschwefelung tritt eine den Wismut-Erdalkalisulfiden entsprechende Komplexbildung zwischen Fe_2S_3 und Erdalkalisulfid nicht auf, da die auf Seite 3 formulierten Reactionen scheinbar zu festeren Verbindungen führen.

Gruppe 2: Antimonuntersuchungen.

1. Es wurden auf Grund ihrer verschiedenen Schwefeltension bei 400° folgende Verbindungen festgestellt:

a) $3\,Cu_2S\ 4\,Sb_2S_3$ b) $4\,Cu_2S\ 5\,Sb_2S_3$
c) $Cu_2S\ Sb_2S_3$ d) $4\,Cu_2S\ Sb_2S_3$

2. Die beiden ersten Verbindungen sind als Mineralien nicht bekannt. Eine Reihe der in der Literaturübersicht genannten Verbindungen konnte nicht gefunden werden, womit natürlich nicht gesagt ist, daß sie nicht existieren, sondern nur, daß sie in dem untersuchten Temperaturgebiet nicht auftreten oder nicht beständig sind.

Herrn Geheimrat Professor Dr. Rudolf Schenk möchte ich für das fördernde Interesse und die stete Anregung bei meinen Untersuchungen meinen ergebensten Dank aussprechen.

Schiffchenmaterial bei allen Versuchen: geschmolzenes Al_2O_3

Tabelle I.

BaS — FeS — Schwefelung 800°, 8. April 1933

Zusammensetzung: 3,68 % Fe, 76,26 % Ba, 20,06 % S, 2,8896 g

Einwirkung in St.	aufgegebene ccm Gas	Art des Gases	Prozente H_2S
77	11,1	H_2	12,40
91	9,2	„	14,80
150	13,5	„	10,76
121	11,3	„	5,90
47	15,9	„	2,20
97	16,1	„	1,50
86	13,1	„	1,52
57	18,8	„	0,30
68	43,24	„	0,00
44	5,69	H_2S	20,38
55	8,60	„	45,84
48	7,60	„	38,88

Versuch abgebrochen.

Tabelle II.

Eisenschwefelung, 800° 8. April 1933

Zusammensetzung des Bodenhörpers: 62,58 % Fe, 37,42 % S, Einbau: 0,7179 g

Einwirkung in St.	aufgegebene ccm Gas	Art des Gases	Prozente H_2S
75	10,1	H_2	13,07
91	7,8	„	5,38
150	9,2	„	5,37
121	14,4	„	4,27
88	54,3	„	2,32
57	59,8	„	1,53
68	5,3	H_2S	16,89
44	5,7	„	34,79
55	11,1	„	45,19
40	10,3	„	47,45
40	5,4	„	34,06

Versuch abgebrochen.

Tabelle III.

BaS — FeS — Schwefelung, 800° 13. Juni 1933

Zusammensetzung: 9,6 % Fe, 69,67 % Ba, 20,73 % S. Einbau: 1,7457 g.

Einwirkung in St.	aufgegebene ccm Gas	Art des Gases	Prozente H_2S
98	7,0	H_2	16,67
55	40,4	„	12,63
72	8,1	„	35,59
48	14,3	„	34,08
48	14,0	„	48,43
68	8,4	„	27,60
45	7,6	„	28,93
74	12,4	„	43,88
70	17,1	„	47,00
45	7,3	„ 1. Analyse	23,18
100		2. „	11,10
153	28,1	„ 1. „	54,41
14		2. „	49,83
1		3. „	44,86
1		4. „	36,71

Versuch abgebrochen.

Tabelle IV.

BaS : FeS = 1 : 1, 800° Einbau: 1,9504 g 29. Sept. 1933

Einwirkung in St.	aufgegebene ccm H_2S	Prozente H_2S
120	15,2	28,05
52	9,4	46,76
100	6,6	34,91
44	12,0	48,73
77	5,0	28,63
37	5,3	26,75
33	4,7	27,96
40	7,1	36,59
47	6,1	32,73
72	4,0	21,32
30	4,7	26,34
69	4,6	29,87
48	13,2 1. Analyse	48,70
22	2. „	41,10
72	9,8	41,44
51	15,0	52,04
47	6,3	29,47
68	7,5	37,86
48	27,5 1. Analyse	60,75
24	2. „	50,10
120	3. „	37,34

Versuch abgebrochen.

Tabelle V.

Eisenschwefelung 800°, 29. Sept. 1933

Zusammensetzung des Bodenkörpers: 68,7 % Fe, 31,3 % S. Einbau 0,655 g.

Einwirkung in St.	aufgegebene ccm H_2S	Prozente H_2S
120	12,9	1,23
52	21,8	1,01
122	15,1	1,82
46	7,3	6,69
77	3,2	13,28
37	5,9	24,39
32	10,1	45,11
40	13,9	51,30
47	13,5	48,49
102	13,2	46,58
69	8,7	42,83
94	21,2	56,20
72	9,7	40,69
51	10,6	45,60
47	10,2	42,42
68	11,9	47,52

Versuch abgebrochen.

Tabelle VI.

Eisenschwefelung 600° Rohr 1 — 19. Januar 1934

Einwirkung in Std.	aufgegebene ccm H_2S	Prozente H_2S	aufgenommener S in mg
91	11,9	0,50	17,640
74	6,9	32,98	6,853
71	14,4	66,92	7,089
68	7,4	71,64	3,152
101	11,7	73,19	4,648
71	14,8	77,27	4,963
164	13,9	74,67	5,199
71	13,4	79,41	9,296
73	8,2	73,60	3,229
75	33,9	82,40	11,720
74	32,7	70,32	9,532
47	34,5	83,32	8,586
48	4,0	60,22	2,363
50	30,0	80,00	9,296
		Rohr 2.	
91	12,2	0,50	18,120
74	12,2	31,54	12,370
71	9,0	57,76	5,674
68	13,6	74,03	5,281
91	14,1	76,12	5,044
71	20,6	78,77	6,461
164	32,4	74,84	12,130
71	11,35	76,72	3,941
73	13,2	76,40	5,832
75	31,2	79,56	9,458
94	30,3	80,46	8,826
23	31,4	82,71	8,039
48	6,3	64,60	3,310
50	30,0	80,07	8,826

Zusammensetzung des Bodenkörpers:	Rohr 1:	Rohr 2:
vor der Schwefelung:	68,7 % Fe	68,7 % Fe
	31,3 % S	31,3 % S
nach der Schwefelung:	62,75 % Fe	62,13 % Fe
	37,25 % S	37,87 % S
eingebaut:	0,5952 g	0,5996 g
ausgebaut:	0,6559 g	0,6630 g
aufgenommener S errechnet:	103,566 mg	113,31 mg
nach Analyse:	56,700 mg	63,40 mg

Tabelle VII.

Eisenschwefelung 700°, Rohr 1. 19. Januar 1934.

Einwirkung in St.	aufgegebene ccm H_2S	Prozente H_2S	aufgenommener S in mg
91	11,9	3,00	17,150
74	7,5	31,85	7,652
71	13,9	60,19	8,219
68	13,7	61,73	7,787
101	12,7	57,14	8,085
142	6,0	48,33	4,603
96	34,8	65,18	17,960
74	29,0	65,59	14,840
47	29,8	68,92	13,760
115	34,3	65,27	17,700
74	17,3	65,78	8,788
72	34,8	68,20	17.960
		Rohr 2.	
91	11,6	3,00	16,720
74	12,3	37,19	11,520
71	10,2	56,14	6,627
68	7,6	63,01	5,285
101	9,1	52,58	6,390
142	28,3	66,01	18,460
96	32,8	65,92	16.640
74	27 0	66,13	13,650
47	28,1	68,90	13,020
74	32,6	63,77	17,590
72	36,2	67,50	15,860

Zusammensetzung des Bodenkörpers:	Rohr 1	Rohr 2
vor der Schwefelung:	68,7 % Fe 31,3 % S	68,7 % Fe 31,3 % S
nach der Schwefelung:	62,89 % Fe 37,11 % S	62,49 % Fe 37,51 % S
eingebaut:	0,5994 g	0,5999 g
ausgebaut:	0,6548 g	0,6596 g
aufgenommener S errechnet:	144,504 mg	135,372 mg
nach Analyse:	55,400 mg	59,700 mg

Tabelle VIII.

Eisenschwefelung 873°, Rohr 1 — 22. März 1934.

Einwirkung in Std.	aufgegebene ccm H_2S	Prozente H_2S	aufgenommener S in mg
24	7,1	3,70	9,81
41	13,3	35,60	12,42
77	27,4	49,85	19,91
19	21,4	36,11	19,78
119	21,2	38,65	18,85
je 24	12 mal ca. 25,0	47,00	ca. 230,28
	Rohr 2.		
24	5,8	2,30	8,202
41	8,0	22,62	8,933
77	29,2	50,84	20,930
19	19,9	36,38	18,320
119	19,9	35,13	18,690
je 24	4 mal ca. 20,0	38,00	ca. 71,840

Zusammensetzung des Bodenkörpers:	Rohr 1	Rohr 2
vor der Schwefelung:	66,85 % Fe 33,15 % S	66,85 % Fe 33,15 % S
nach der Schwefelung:	62,60 % Fe 37,40 % S	62,76 % Fe 37,24 % S
eingebaut:	3,182 g	3,581 g
ausgebaut:	3,398 g	3,860 g
aufgenommener S errechnet:	311,05 mg	146,915 mg
nach Analyse:	21,60 mg	27,900 mg

Tabelle IX.

Eisenschwefelung 500° 28. März 1934.

Einwirkung in Std.	aufgegebene ccm H_2S	Prozente H_2S	aufgenommener S in mg
88	9,5	0,00	13,760
75	10,2	19,86	11,830
71	11,5	60,88	6,645
67	11,4	78,43	3,567
101	13,2	84,01	7,683
71	19,5	88,10	3,359
163	22,8	86,52	4,457
71	23,4	89,33	3,625
73	11,6	90,24	1,644
75	24,4	95,50	1,590
74	22,4	90,33	3,147
67	13,4	90.69	1,805
120	20.6	90,66	2,885
75	21,9	89,33	3,393

Zusammensetzung des Bodenkörpers:

vor der Schwefelung:	66,85 % Fe 33,15 % S
nach der Schwefelung:	62,5 % Fe 37,5 % S
eingebaut:	0,5997 g
ausgebaut:	0,6413 g
aufgenommener S berechnet:	69,390 mg
gewogen:	41,600 mg

Tabelle X.

Analyse der ausgebauten Eisensulfid-Bodenkörper.

Temp. ^{0}	Prozent Fe	Prozent S
500	62,5	37,5
600	62,75	37,25
600	62,13	37,87
700	62,89	37,11
700	62,49	37,51
873	62,60	37,40
873	62,76	37,24
900	62,17	37,83
900	62,23	37,77

Tabelle XI.

Gleichgewichtseinstellungen über gesättigtem Eisensulfid bei 1 Atm.

Temp. ^{0}	Prozent H_2S
500	90,33
500	90,66
600	80,00
600	80,07
700	68,20
700	67,50
800	58,23
873	50,84
873	49,85
900	47,00

Tabelle XII.

BaS — FeS — Schwefelung 500° 28. April 1934

Zusammensetzung: 6,04 % Fe, 73,77 % Ba. 20,19 % S. = BaS : FeS = 5 : 1

Einwirkung in St.	aufgegebene ccm H_2S	Prozente H_2S	aufgenommener S in mg
124	8,6	0,00	12,470
40	16,2	11.00	20,930
51	6,6	51,99	4,581
53	13,1	79,07	4,000
44	33,3	87,40	6,088
44	28,8	90,03	4,175

eingebaut: 5,0132 g — aufgenommener S berechnet: 52,244 mg
ausgebaut: 5,0628 g — gewogen. 49,600 mg

Zusammensetzung: 33,15 % Fe, 41,01 % Ba. 25,84 % S. = BaS : FeS = 1 : 2

Einwirkung in St.	aufgegebene ccm H_2S	Prozente H_2S	aufgenommener S in mg
124	7,9	0,26	11,460
40	12,5	4,51	17,360
51	11,7	54,26	7,752
53	12,0	77,39	3.933
44	31,2	85,61	6,595
44	33,3	90,32	7,686

eingebaut: 0,9119 g — aufgenommener S berechnet: 54,786 mg
ausgebaut: 0,9629 g — gewogen: 51,000 mg

Zusammensetzung: BaS : FeS = 5 : 1

Einwirkung in Std.	aufgegebene ccm H_2S	Prozente H_2S
95	15,2	90,18
576	13,0	29,26
	aufgegebene ccm H_2	
94	5,1	52,00

Tabelle XIII a).

Schwefelung des Kupferkieses 500°. 22. März 1934.
Zusammensetzung des Bodenkörpers: 34,81 % Fe, 38,24 % Cu, 26,90 % S.

Einwirkung in St.	aufgegebene ccm H_2S	Prozente H_2S	aufgenommener S in mg
118	24,3	1,03	34,820
93	13,8	13,14	17,380
69	13,1	43,82	10,670
140	25,9	74,32	9,649
83	17,8	85,39	3,770
84	21,6	89,92	3,203

eingebaut: 0,9567 g — aufgenommener S berechnet: 79,492 mg
ausgebaut: 1,0529 g — gewogen: 79,200 mg

Tabelle XIII b).

Schwefelung des Buntkupfererzes 500°. 19. Januar 1934.
Zusammensetzung des Bodenkörpers: 16,03 % Fe, 51,75 % Cu, 32,22 % S.

Einwirkung in St.	aufgegebene ccm H_2S	Prozente H_2S	aufgenommener S in mg
36	9,9	0,00	
93	10,3	0,00	29,250
75	7,5	1,01	10,740
71	5,2	11,19	6,649
68	20,1	1,78	25,680
101	18,1	10,52	23,430
235	12,4	28,85	12,780
71	15,9	51,30	11,260
73	24,1	69,84	10,540
75	23,9	80,02	6,956
74	24,2	83,68	5,729
68	15,7	88,72	2,558
96	22,5	90,02	3,273

eingebaut: 3,3342 g — aufgenommener S berechnet: 148,845 mg
ausgebaut: 3,4826 g — gewogen: 148,400 mg

Tabelle XIII c).

Schwefelung des Kupfersulfürs 500°. 22. März 1934.
Zusammensetzung des Kupfersulfürs: 79,79 % C, 20,21 % S.

Einwirkung in St.	aufgegebene ccm H_2S	Prozente H_2S	aufgenommener S in mg
96	18,3	66,12	8,976
118	8,9	79,41	2,683
93	13,6	85,76	2,807
70	27,3	89,00	4,367
144	6,4	90,32	0,873

eingebaut: 1,3194 g — aufgenommener S berechnet: 19,706 mg
ausgebaut: 1,413 g — gewogen: 19,000 mg

Tabelle XIV a.

Entschwefelung von Antimonsulfid 400° 12. Febr. 1934

Einwirkung in St.	aufgegebene ccm H_2	Prozente H_2S	entzogener S in mg	Rest-% S in Bodk.
66	16,2	42,46	9,915	
72	24,8	40,57	14,420	
96	20,7	42,36	12,620	
69	26,4	39,60	14,980	
75	26,4	40,04	15,210	21,65
71	27,2	39,41	14,320	
72	26,2	39,75	14,980	
73	25,2	39,85	14,420	
72	25,1	39,79	14,420	
72	23,7	39,42	13,410	13,23
70	25,9	39,50	14,640	
74	25,0	39,40	14,200	
72	24,2	(36,53)	12,740	
72	24,8	(30,49)	10,810	
120	24,7	(28,64)	10,140	3,85
167	25,1	20,08	7,211	2,69
96	24,8	3,60	1,352	
120	25,0	3,60	1,352	
168	24,6	4,80	2,141	
120	33,4	3,70	1,915	
120	27,0	2,20	1,014	1,35
120	29,5	2,00	0,843	1,23
180	27,8	0,00	0,000	

Tabelle XIVb.

12. Februar 1934

Entschwefelung von 2,5 Sb_2S_3 + Cu_2S, 400° Rohr 1

Einwirkung in St.	aufgegebene ccm H_2	Prozente H_2S	entzogener S in mg	Rest-% S in Bodk.
66	21,6	41,1	12,750	
72	25,1	40,54	14,55	
96	26,1	40,99	15,34	
69	26,6	40,50	15,45	
75	28,2	40,00	16,13	
71	27,5	39,70	15,68	19,1
72	25,6	34,50	12,63	17,6
73	25,1	32,60	11,73	16,2
72	24,0	25,06	8,572	15,3
72	24,0	20,75	6,993	14,5
70	24,2	20,42	7,102	
74	24,9	20,41	7,219	
72	23,3	20,50	6,769	
72	28,1	20,50	8,233	
72	24,6	20,40	7,219	
46	27,0	(19,20)	7,670	
72	28,7	19,68	8,121	7,6
97	25,5	12,64	4,625	6,4
96	24,0	8,81	3,046	5,9
120	28,0	7,88	3,159	5,4
48	27,5	7,10	2,819	
120	25,7	7,65	2,819	
48	27,1	7,39	2,819	4,5
52	29,0	(6,3)	2,594	3,6
44	28,1	(6,0)	2,418	
72	29,3	6,5	2,707	
72	30,2	6,5	2,819	2,3
72	28,9	6,4	2,707	1,8
60	33,0	(5,7)	2,707	
72	29,1	6,5	2,707	0,5
72	28,1	0,1	0,000	0,5

Tabelle XIV c.

12. Februar 1934

Entschwefelung von 2,5 Sb_2S_3 + Cu_2S 400° Rohr 2.

Einwirkung in St.	aufgegebene ccm H_2	Prozente H_2S	entzogener S in mg	Rest-% S in Bodk.
66	17,9	42,27	10,580	
72	17,4	41.48	10,380	
96	7,6	43,11	4,737	
69	17,9	41,00	10,490	
75	19,5	14,89	11,400	
71	21,8	38,77	12,410	
72	21,9	39,82	12,520	
73	8,8	39,86	5,196	
72	21,0	34,47	10,600	19,2
72	5,9	34,70	2,933	18,9
70	24,7	(29,30)	10,380	17,7
74	13,5	32,68	6,317	17,0
72	17,4	27,87	6,993	16,1
72	23,9	21,52	7,106	15,2
62	21,0	(19,60)	1,872	
46	23,5	(19,61)	6,656	14,2
62	24,2	(19,60)	6,880	
67	21,6	(19,70)	6,091	12,5
96	20,2	(19,75)	5,753	
120	19,6	(20,43)	5,753	
120	23,9	20,41	6,993	
148	23,4	20,39	6,880	
120	22,0	20,53	6,542	
48	25,0	14,50	5,198	7,2
96	11,0	11,10	1,805	6,9
72	22,7	8,57	2,819	6,5
72	23,8	7,30	2,481	6,1
72	24,9	6,90	2,481	5,8
96	24,8	7,10	2,481	
96	24,0	6,70	2,481	5,0
96	28,0	6,50	2,481	4,6

Tabelle XIV d).

Entschwefelung von $Sb_2S_3 + 8Cu_2S$, 400°, 12. Februar 1934

Einwirkung in Std.	aufgegebene ccm H_2	Prozente H_2S	aufgenommener S in mg
66	16,9	7,46	8,570
72	11,6	7,97	6,160
96	23,7	7,70	12,320
75	21,7	7,10	10,450
71	19,5	6,95	9,268
72	20,9	7,00	9,223
73	20,2	6,91	9,603
72	20,0	7,10	9,642
72	18,9	6,90	8,855
70	18,9	6,90	8,855
74	21,9	7,00	10,410
72	19,5	7,00	9,268
72	18,4	7,10	8,995
72	20,0	6,90	9,642

Versuch abgebrochen.

Lebenslauf.

Am 28. Januar 1908 wurde ich als Sohn des Dr. Ing. e. h. Albert Vögler in Dortmund geboren. Ich besuchte zunächst die Kleine'sche Vorschule, dann das städtische humanistische Gymnasium zu Dortmund, an dem ich Ostern 1926 die Reifeprüfung ablegte. Nach einem halben Jahre praktischer Arbeit begann ich mit dem Winter-Semester 1926/27 an der Technischen Hochschule zu München das Studium der Chemie. Nach bestandenem Diplom-Vorexamen ging ich im Sommer-Semester 1931 an die Westfälische Wilhelms-Universität zu Münster, wo ich im Sommer-Semester 1932 das 2. Verbands-Examen ablegte. Anschließend arbeitete ich unter Leitung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. Rudolf Schenck an der vorliegenden Dissertation.

GUSTAV HOHNS
KREFELD T.22265